

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-212728

(43)Date of publication of application : 25.08.1989

---

(51)Int.Cl. C22C 1/02  
C22C 1/00

---

(21)Application number : 63-037406 (71)Applicant : TOKIN CORP

(22)Date of filing : 22.02.1988 (72)Inventor : YAMAUCHI KIYOSHI  
ISHIKAWA HIROSHI  
KUBO SHINICHI

---

## (54) MANUFACTURE OF SHAPE MEMORY ALLOY

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain a shape memory alloy having low hysteresis and excellent toughness by melting a Ti-Ni-Cu alloy, subjecting it to quenching and solidifying and suppressing the deposition of a TiCu phase from the mother phase of the alloy in the quenching stage.

**CONSTITUTION:** The ingot of the Ti-Ni-Cu alloy is melted and is subjected to quenching and solidifying by spraying it onto the surface of a revolving cylinder to form into the state of a streak or wire. The deposition of TiCu from the mother phase of the Ti-Ni-Cu alloy is suppressed in the quenching stage. The compsn. of the alloy is constituted of, by atom, 49W51% Ti, 10W30% Cu, at least one kind among 0.01W5.0% V, Cr and Fe and the balance consisting of Ni. By this method, a shape-memory spring having low hysteresis can easily be manufactured and the shape memory alloy for an actuator, etc., having excellent toughness can be obt'd. at low cost.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision  
of rejection]

[Kind of final disposal of application  
other than the examiner's decision of  
rejection or application converted  
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's

## ⑫ 公開特許公報(A) 平1-212728

⑤Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

④公開 平成1年(1989)8月25日

C 22 C 1/02  
1/00

C-7518-4K

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全5頁)

⑥発明の名称 形状記憶合金の製造方法

②特 願 昭63-37406

②出 願 昭63(1988)2月22日

⑦発 明 者 山 内 清 宮城県仙台市郡山6丁目7番1号 東北金属工業株式会社  
内⑦発 明 者 石 川 洋 宮城県仙台市郡山6丁目7番1号 東北金属工業株式会社  
内⑦発 明 者 久 保 進 一 宮城県仙台市郡山6丁目7番1号 東北金属工業株式会社  
内

⑦出 願 人 東北金属工業株式会社 宮城県仙台市郡山6丁目7番1号

⑦代 理 人 弁理士 芦 田 坦 外2名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

形状記憶合金の製造方法

## 2. 特許請求の範囲

1. TiNiCu合金インゴットを溶融する溶融工程と、溶融状態の上記TiNiCu合金を急冷凝固する急冷工程とを有し、上記急冷工程は上記TiNiCu合金母相からのTiCuの析出を抑制することを特徴とする形状記憶合金の製造方法。

2. 上記急冷工程は、溶融状態の上記TiNiCu合金を、回転する円筒面に噴出して急冷凝固して糸又は線状に成形する急冷工程とを有することを特徴とする第1の請求項記載の形状記憶合金の製造方法。

3. 上記TiNiCu合金インゴットは、49～51原子パーセントの範囲内のTi、10～30原子パーセントの範囲内のCu、及び

0.01～5.0原子パーセントの範囲内のV、Cr、Feの少なくとも1種、残部Niを有することを特徴とする第1又は第2の項記載の形状記憶合金の製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

## 〔産業上の利用分野〕

本発明は、チタン・ニッケル・銅基形状記憶合金の製造に関するもので、特にヒステリシスの小さい、且つ、低温時と高温時の荷重差の大きい形状記憶合金の製造方法に関するものである。

## 〔従来の技術〕

一般にTiNi合金が熱弾性型マルテンサイト変態の逆変態に付随して顕著な形状記憶効果を示すことはよく知られている。

また、特公昭61-54850号公報のようにNiの一部をCuで置換したTiNiCu合金が前記同様の形状記憶効果を示し、かつ、組成に対し変態温度が殆んど無関係であることはMeltonらによって見出されている。

更に、このTiNiCu合金は、Cuの添加量が増えるにつれ、マルテンサイト変態温度と逆変態温度が近接し、マルテンサイト相は、TiNi<sub>2</sub>合金については、単斜晶であるのに対して、

Cu10原子パーセント以上のTiNiCu合金では斜方晶となることが本間らによって見出されている。(東北人選研報37(1981)79)

本間らによって見出された特徴は、応力-温度ヒステリシスの小さなバネ製作を可能にし、これまで自動車用バネ等に実用化されている。

[発明が解決しようとする課題]

TiNiCu合金は、Cu添加量を10原子パーセントから増加されるに従ってマルテンサイト相の結晶構造の変化に伴いTiCuが析出し始め、その結晶構造の変化量の増加と共に、TiCuの析出量は多くなる。このTiCuはTiNiCu合金を脆くさせるので、TiNiCu合金の製造を困難にさせている。このため、ヒステリシスの小さなバネを得るためには、Cuを多く添加した方が良いが、前記TiCuの析出の増大によって

本発明によればTiNiCu合金インゴットから溶融する溶融工程と、溶融状態の上記TiNiCu合金を急冷凝固する急冷工程とを有し、上記急冷工程は上記TiNiCu合金母相からTiCu相析出を抑制することを特徴とする形状記憶合金の製造方法が得られる。

ここで、本発明においては、TiNiCu合金とはTi50原子パーセント、Niを最低で15原子パーセント、およびCuを10~30原子パーセント、ならびにCr、FeおよびVから選択した少なくとも1種の元素を0.01~5原子パーセントを含むTiNiCu基形状記憶合金をいう。また、急冷工程は、TiNiCu合金母相からのTiCuの析出を抑え、このことにより所要寸法製作可能にし、さらに溶融状態または線状に急冷凝固させることが可能となる。

本発明においては、形状記憶合金は一般的に次式によって表わされる。

$Ti_{50}Ni_{50-x}Cu_x$ 、および  $Ti_{50-x-y}Cu_xY_y$

TiNiCu合金の製造は困難になり、これまでのTiNiCu合金の製造方法ではTiNi合金の10原子パーセントのCu添加が限度であった。

ここで云うこれまでの方法では、前記特公昭61-54850号公報に記載されているものであって、黒鉛ルツボ内でアルゴン雰囲気の下で溶融炉によって溶解し、黒鉛鋳型に鋳造し、900℃で焼鈍を繰り返しながら、約10%ごとの加工を行う方法である。この加工方法によれば、鋳造時の溶湯凝固過程でのTiCu析出は避けられず、得られたTiNiCu合金材料は脆く、Cu添加量が原子パーセント以上のTiNiCu合金の鋳造後の加工工程すなわち、熱間および冷間加工では素材にヒビ・クラックが入り、所要の寸法素材は得られないという欠点を有した。

本発明は上記欠点に鑑みて行われており、バネ材料としてヒステリシスの小さく、靱性のすぐれた形状記憶合金製造方法を提供することを目的とする。

[課題を解決するための手段]

yはCr、Fe、Vのうち少なくとも1種でxはx=10~35の範囲内、yは0.5~5.0の範囲内である。

ここで、本発明においてはCu添加量10原子パーセント未満では、従来法によっても容易に合金は加工され、かつ、本発明の目的であるヒステリシスの小さい合金素子を得ることはできない。また、Cu添加量が30原子パーセントを超えると、TiCu析出は顕著に認められないが、曲げ特性が悪くなる。

更に、本発明においては、Cr、Fe、およびV添加はいずれも変態温度を低下される効果を有するが、5原子パーセントを超えると、曲げ特性の劣化と同時に変態温度が-100℃以下となり、バネ材料としては実用的ではない。

[実施例]

以下、本発明の実施例を図面を参照して説明する。

第1図は本発明の実施例に係る形状記憶合金の製造方法を示す。

図のような片ロール装置で、アルゴン雰囲気中にて黒鉛ノズル1中で表-1の化学組成の合金インゴット小片を再溶解し、1.0気圧の噴出圧で、1000rpmの速度で回転するステンレス製ロール3の表面に噴出させ巾5mm厚さ0.02mmの薄帯を製造した。

以下余白

表 - 1

No.	合金組成(al%)					
	Ti	Ni	Cu	Cr	Fe	V
1	50	50	—	—	—	—
2	50	45	5	—	—	—
3	50	40	10	—	—	—
4	50	35	15	—	—	—
5	50	30	20	—	—	—
6	50	20	30	—	—	—
7	50	15	35	—	—	—
8	50	29.5	20	0.5	—	—
9	50	27.5	20	2.5	—	—
10	50	25.0	20	5	—	—
11	50	22.5	20	7.5	—	—
12	50	29.5	20	—	0.5	—
13	50	27.5	20	—	2.5	—
14	50	25.0	20	—	5	—
15	50	22.5	20	—	7.5	—
16	50	29.5	20	—	—	0.5
17	50	27.5	20	—	—	2.5
18	50	25.0	20	—	—	5.0
19	50	22.5	20	—	—	7.5

以下余白

表2はこのように合金インゴット1~19より得られた薄帯10を室温でV字型に曲げ、V曲げ破断の有無を調べた結果で、表2の薄帯試料番号は表1のインゴット番号にそれぞれ対応している。

以下余白

表 - 2

インゴット No.	従来法による 熱間および 冷間加工性	急冷法による 曲げ破断の 有 無	急冷法による 薄帯の変態温度		備 考
			MS (°C)	ヒステリシス (As-Hs)(°C)	
1	良好	無	50	30	本
2	良好	"	48	20	本
3	やや困難	"	45	10	発
4	全く加工出来ない	"	44	7	明
5	"	"	45	5	明
6	"	"	43	3	
7	"	有	42	3	参考例
8	"	無	40	5	本
9	"	"	10	3	発
10	"	"	-60	3	明
11	"	有	-100°C以下*	—	参考例
12	"	無	35	3	本発明
13	"	"	0	3	
14	"	"	-100°C以下*	—	参考例
15	"	有	-100°C以下*	—	
16	"	無	45	4	本
17	"	"	35	3	発
18	"	"	-20	3	明
19	"	"	-100°C以下*	—	参考例

以下余白

表-2のように本発明の実施例の方法より得られた薄帯番号1~6, 番号8~10, 番号12~13, 番号16~18はいずれも破断は認められなかった。

次に本発明の実施例の方法により得られた薄帯を示差走査熱量計(DSC)によってマルテンサイト変態温度(MS), および逆変態温度(AS)を測定した。その結果を表-2に示す。

本発明により得られた合金は、薄帯試料1~6, 薄帯試料8~10, 薄帯12~13, 薄帯16~18はいずれもマルテンサイト変態温度と逆変態温度の近接が認められた。従って本発明の実施例による方法により得られた形状記憶合金を感温素子として使用する場合、ヒステリシスの小さい素子の提供が可能である。また、TiCu析出物の有無を調べるために、光学顕微鏡およびX線マイクロアナライザーで形状記憶合金薄帯を調べたが、いずれも顕著なTiCuの析出は認められなかった。表-2は、試料番号は表-1の合金の化学組成を示す試料番号と同じでこの合金の試料は次の

ように製造された。

高周波真空溶解によって溶解され、鉄板上に鋳込まれたTiNiCu合金インゴットを2分割した。一方は本発明のための供試材とされた。表-1に実施に用いられた合金インゴットの組成を示している。比較の為に同様な方法により得られたTiNiCu合金インゴットの他方を従来法によって熱間加工および冷間加工(900℃での焼なまし、および10%の冷間加工率)し、加工性の良否判定した。

すなわち、表-1に示される化学組成の合金インゴット試料1~19を900℃で2時間の均一化処理分、900℃の温度で熱間加工を行った。その結果、試料1, 2は容易に加工された。試料3は耳割れを生じたがかりうじて加工された。また試料4~19は全く加工されなかった。

次に加工率10%毎に900℃で30分間の焼なましを繰り返しながら0.02mmの板厚まで加工された。試料1, 2は容易に加工されたが、試料3はかりうじて加工された。

それらの結果を表2に示している。

第2図は本発明の他の実施例に係る急冷凝固薄帯を得る方法の説明図である。

この図において、黒鉛ノズル11中から実施例に係る形状記憶合金の溶湯12を噴出させて、噴出した溶湯は、1対のロール13及び13'間に挟まれて急冷凝固薄帯となる。

第3図は本発明のもう1つの実施例に係る急冷凝固薄帯を得る方法の説明図である。

この図において、黒鉛ノズル1中から、本発明の実施例に係る形状記憶合金の溶湯22を噴出させて、噴出した溶湯は、回転するカップ状の内壁に反射して薄帯となる。

以上、本発明の実施例に係る形状記憶合金の製造方法は、第1図~第3図のようであるが、これらに限定されない。

#### [発明の効果]

以上説明したように、本発明によれば、TiNiCu合金の溶融状態からの急冷工程によって、TiNiCu合金母相からヒステリシスの

小さな形状記憶バネを容易に製造できるとともに、安価なアクチュエータ等の特性のすぐれた形状記憶合金の製造方法の提供が可能である。

#### 4. 図面の簡単な説明

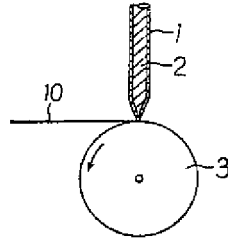
第1図は本発明の一実施例に係る形状記憶合金の急冷凝固薄帯を製造する方法を示す説明図、第2図および第3図は本発明の他の実施例に係る形状記憶合金の急冷凝固薄帯を製造する方法を示す説明図である。

1…ノズル、2…溶湯、3, 3'…ロール、10, 20, 30…薄帯。

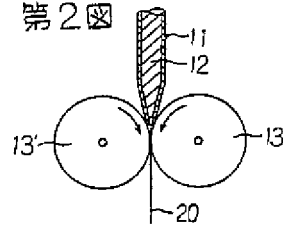
代理人 (7783) 弁理士 池田 憲保



第1図



第2図



第3図

